

PAT-NO: JP406093388A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06093388 A
TITLE: HIGH SI STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND DUCTILITY-TOUGHNESS AND ITS PRODUCTION
PUBN-DATE: April 5, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIRAI, TATSUYUKI	
WADA, NORIMI	
KOBAYASHI, YASUO	
EBARA, RYUICHIRO	
NAKAMOTO, HIDEO	
ZAMA, MASATO	
NAKAMURA, MAKOTO	
NAGANO, HAJIME	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NKK CORP	N/A
MITSUBISHI HEAVY IND LTD	N/A

APPL-NO: JP05152257
APPL-DATE: June 23, 1993

INT-CL (IPC): C22C038/00 , C21D008/00 , C22C030/00 , C22C038/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To inexpensively produce a high Si stainless steel excellent in corrosion resistance and ductility-toughness by subjecting a steel ingot having a specific composition consisting of C, Si, Mn, Ni, Cr, and Fe to specified soaking and hot rolling or hot forging.

CONSTITUTION: A steel ingot having a composition consisting of, by weight, one or two kinds among $\leq 0.08\%$ C, $5.0-8.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, $10-35\%$ Ni, $10-25\%$ Cr, $0.5-3.0\%$ Cu, and $0.2-2.0\%$ Mo, as necessary $0.005-1.0\%$ Pd, and the balance Fe with inevitable impurities and satisfying Cr \oplus Ni-14 forging at a temp. in the temp. region of $\geq 900^{\circ}\text{C}$, at a draft or forging ratio of ≥ 2.0 and at a work finishing temp. of $\geq 700^{\circ}\text{C}$. By this method, the stainless steel, having corrosion resistance approximately good at up to 100°C in 95% sulfuric acid or up to 150°C in 98% sulfuric acid and excellent ductility- toughness, is obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93388

(43)公開日 平成 6年(1994) 4月 5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
C 2 1 D 8/00		E 7412-4K		
C 2 2 C 30/00				
38/58				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-152257

(22)出願日 平成 5年(1993) 6月23日

(31)優先権主張番号 特願平4-164801

(32)優先日 平 4 (1992) 6月23日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72)発明者 平井 龍至

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 和田 典巳

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

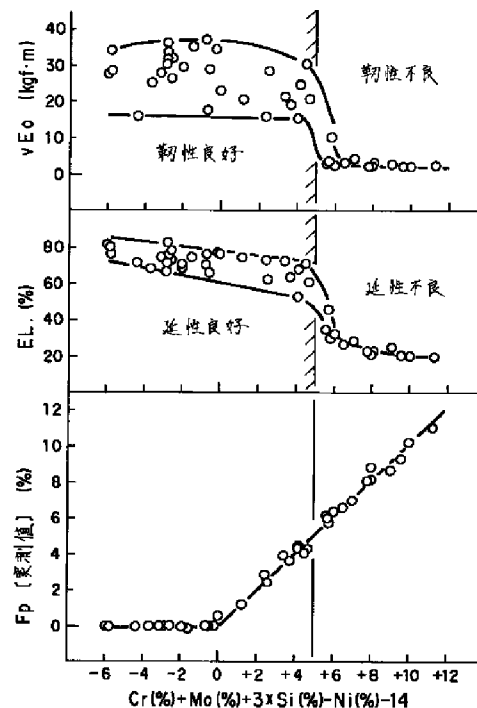
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性及び延靱性に優れた高 S i 含有ステンレス鋼およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】重量%で、C : 0.08%以下と、S i : 5.0 ~ 8.0 %と、Mn : 2.0 %以下と、N i : 10~35%と、C r : 10~25%と、C u : 0.5 ~ 3.0 %及びM o : 0.2 ~ 2.0 %の1種または2種と、残部F e及び不可避免の不純物からなり、且つC r、M o、S i及びN i含有量が下記(1)式を満たす耐食性及び延靱性に優れた高S i含有ステンレス鋼。
$$C r (\%) + M o (\%) + 3 \times S i (\%) - N i (\%) - 14 < 5 \quad (1)$$

【効果】95%硫酸中においては65~100℃、98%硫酸中では150~220℃の環境で良好な耐食性を有し、かつ構造用材料としての延靱性に優れたステンレス鋼板を熱間圧延または熱間鍛造によって容易に得られる。したがって、硫酸製造プラントの乾燥塔、吸収塔等の装置材料として利用できる安価なステンレス鋼板を提供できる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C：0.08%以下と、Si：5.0～8.0%と、Mn：2.0%以下と、Ni：10～35%と、Cr：10～25%と、Cu：0.5～3.0%及びMo：0.2～2.0%の1種*

$$Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14 < 5 \quad \cdots \cdots (1)$$

【請求項2】 重量%で、C：0.08%以下と、Si：5.0～8.0%と、Mn：2.0%以下と、Ni：10～35%と、Cr：10～25%と、Pd：0.005～1.0%と、Cu：0.5～3.0%及び*

$$Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14 < 5 \quad \cdots \cdots (1)$$

【請求項3】 請求項1または請求項2のいずれかに記載された成分を有する鋼塊を、1050～1150℃、且つ下記(2)式を満足する温度域(T℃)で均熱後、900℃以上の温度域で圧下比または鍛造比2.0以

$$T(\text{℃}) < 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%) \quad \cdots \cdots (2)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、硫酸製造プラントの乾燥塔、吸収塔等の装置材料として利用できる、延靱性ならびに高温、高濃度硫酸中での耐食性に優れた高Si含有ステンレス鋼及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】接触式硫酸製造法で重要となる吸収、乾燥、冷却工程において、装置材料は一般的に、濃度95～99%、温度65～120℃の硫酸環境に曝される。本材料としては、従来、耐酸レンガを内張りした炭素鋼、Cr鋳鉄、高Si鋳鉄、ステンレス鋼、高Ni合金等が使用されている。しかし、耐酸レンガでは長時間使用すると目地より硫酸が浸透し、外側の炭素鋼が腐食される問題がある。また、鋳鉄では装置の設計上、制限を受けるばかりでなく、内部欠陥が多いためメンテナンスにも難がある。一方、ステンレス鋼及び高Ni合金は構造用材料として適しているが、SUS316L等の汎用ステンレスでは上記環境に耐えず、また、UNS N10276等の高Ni合金でも100℃以上の温度では使用できない。

【0003】一般に乾燥塔での操業環境は、濃度95%、温度65℃程度の硫酸中であるが、配管類の一部においては100℃程度まで温度が上昇することもある。さらに、98%硫酸環境である吸収塔は、現状100～120℃で操業されているが、温度を上げるにより操業効率の向上を図ることが可能となるため、150℃以上での使用に耐える材料が必要とされている。

【0004】上記環境での使用を目的としたステンレス鋼として、特開昭63-207998号公報、特開平2-107745号公報及び特開平3-158437号公報☆

*または2種と、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、且つCr、Mo、Si及びNi含有量が下記(1)式を満たす耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼。

※Mo：0.2～2.0%の1種または2種と、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、且つCr、Mo、Si及びNi含有量が下記(1)式を満たす耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼。

★上、且つ加工終了温度700℃以上で熱間圧延または熱間鍛造する耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼の製造方法。

☆報には高Cr系のフェライトステンレス鋼あるいは2相ステンレス鋼が開示されている。しかし、高Crステンレス鋼の耐食性が良好であるのは、共沸組成(98.3%)に近い濃度の硫酸中において150℃程度までの温度であり、さらに、濃度95%程度では温度65℃でも耐食性に劣っている。一方、特開昭52-4418号公報及び特開平2-290949号公報には、ステンレス鋼のSi含有量を高めることにより、95%及び98%のいずれの硫酸濃度においても高温まで良好な耐食性が得られると開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高Si含有ステンレス鋼ではSi含有量の増加にともない、硬い(HV：500～1000)金属間化合物やδフェライト等の脆化相が生成する。特に、鑄造過程において最終凝固する鋼塊中心に近い部位ほど偏析が著しいため、この脆化相が増加し、熱間加工性に劣るばかりでなく、製品となった鋼板の延靱性も著しく劣化する。したがって、通常の鑄造法によって得られた鋼塊では、熱間圧延または熱間鍛造による厚板製造が困難であり、且つ構造用材料として重要な延靱性にも劣るという問題点を有する。

【0006】中心偏析のない鋼塊を得る方法としては、高Si含有ステンレス鋼の粉末をHIP処理等によって焼結する方法が考えられるが、この方法で得られた鋼塊は高価なものである。

【0007】この発明は上記のような従来技術における問題を解決するためになされたもので、熱間圧延または熱間鍛造による厚板製造が容易となる高Si含有ステンレス鋼の成分範囲及び製造条件を規定することにより、95%硫酸中においては100℃まで、98%硫酸中では150℃以上の環境で良好な耐食性を有し、かつ構造用材料としての延靱性に優れたステンレス鋼を安価に得

ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1発明は、重量%で、
C: 0.08%以下と、Si: 5.0~8.0%と、Mn: 2.0%以下と、Ni: 10~35%と、Cr: 10~25%と、Cu: 0.5~3.0%及びMo: 0.0~2.0%と、

$$Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14 < 5 \quad \cdots \cdots (1)$$

第2発明は、重量%で、C: 0.08%以下と、Si: 5.0~8.0%と、Mn: 2.0%以下と、Ni: 10~35%と、Cr: 10~25%と、Pd: 0.005~1.0%と、Cu: 0.5~3.0%及びMo: 0.2~2.0%の1種または2種と、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、且つCr, Mo, Si及びNi含有量が上記(1)式を満たす耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼である。

※

$$T(^{\circ}C) < 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%) \quad \cdots \cdots (2)$$

【0011】

【作用】以下に、この発明のステンレス鋼の成分限定理由を述べる。Cは含有量が多くなると炭化物を形成し、耐食性を劣化させるため、その上限値は0.08%とする。

【0012】Siは高温、高濃度硫酸中での耐食性を著しく向上させる成分であるが、上記環境で良好な耐食性を得るには、5.0%以上含有する必要がある。また、8.0%を超えて添加すると多量の金属間化合物の生成により、鋳造時に凝固割れが発生する。したがって、Si含有量は5.0~8.0%とする。

【0013】Mnは脱酸作用を有する成分であり、オーステナイト生成元素でもある。しかし、その含有量が2.0%を超えると耐食性が劣化する。したがって、Mn含有量の上限値は2.0%とする。

【0014】Niはオーステナイト組織を得るのに必須の成分であり、含有量が10%未満ではδフェライトや金属間化合物等の脆化相が多くなり延靱性を劣化させる。また、Cr, Mo及びSi含有量の増加にともないNi含有量も多くする必要がある(詳細は後述する)。ただし、その含有量を多くするとコスト高になるばかりでなく、部分溶解温度が低下し、熱間加工が可能な温度範囲が狭くなり鋼板等の製造が不可能となるため、上限値は35%とする。

【0015】Crはステンレス鋼の一般的な耐食性に対して最も重要な元素であり、高Si含有ステンレス鋼においては、その含有量を10%以上とする必要がある。一方、高温高濃度硫酸中での耐食性もCr含有量の増加にともない向上するが、25%を超えると耐食性に及ぼす効果は飽和する。また、Cr含有量が多くなると脆化相の析出が促進される。したがって、Crは含有量は10~25%とする。

【0016】Pdは、高温高濃度硫酸中での耐食性向上★50

* 2~2.0%の1種または2種と、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、且つCr, Mo, Si及びNi含有量が下記(1)式を満たす耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼である。

【0009】

※【0010】第3発明は、請求項1または請求項2のいずれかに記載された成分を有する鋼塊を、1050~1150℃、且つ下記(2)式を満足する温度域(T℃)で均熱後、900℃以上の温度域で圧下比または鍛造比2.0以上、且つ加工終了温度700℃以上で熱間圧延または熱間鍛造する耐食性及び延靱性に優れた高Si含有ステンレス鋼の製造方法である。

★に有効な成分であることを発明者らが見出したことに基づいて添加している。特に98%、180℃以上の硫酸環境では、Pdの微量添加によりSi含有量を若干低下させても、Pd無添加鋼と同等の耐食性が得られる。しかし、その含有量が0.005%未満ではその効果が発揮されず、また、1.0%を超えて添加しても耐食性に及ぼす効果は飽和し、コスト高となる。したがって、Pd含有量は0.005~1.0%とする。

【0017】Cuは、95%硫酸中での耐食性向上に有効な成分であることを発明者らが見出したことに基づいて添加している。特にその効果は、温度が高くなるほど顕著となるが、含有量が0.5%未満では発揮されない。また、3.0%を超えて添加しても耐食性に及ぼす効果は飽和するので、Cu含有量は0.5~3.0%とする。

【0018】Moは、Cuと同様、95%硫酸中での耐食性向上に有効な成分であることを発明者らが見出したことに基づいて添加している。Moは、含有量が0.2%未満ではその効果が発揮されない。また、2.0%を超えて添加しても耐食性に及ぼす効果は飽和し、かつ含有量の増加にともないCrと同様、変形抵抗の増加や脆化相の形成が促進されるので、上限値は2.0%とする。

【0019】また、本発明者らは、圧延時の割れ発生と熱間引張試験による絞りとの関係を調べ、絞りが50%以上であれば割れが生じないことを明らかにした。さらに、本鋼においては、上記した脆化相の体積率Fpが(3)式で表わせ、その体積率が5%以上になると、900~1000℃の温度域における熱間引張試験で絞りが50%未満となるばかりでなく、鋼板の延靱性が著しく劣化することを見出した。したがって、Cr, Mo, Si及びNi含有量は上記の限定に加えて、(1)式を満たす範囲とする。

【0020】

$$F_p(\%) = Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14$$

..... (3)

$$Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14 < 5 \quad \dots\dots ($$

1)

次に、製造条件の限定理由を述べると、本発明鋼において鑄造ままの鋼塊では、上記した脆化相の体積率 F_p が(3)式で求められる値よりも多くなる。特に、偏析が著しい鋼塊中心ほど F_p が増加し、二枚割れ(圧延中に板厚中心部に割れが発生し、鋼板が二枚状になること)等の原因となるため、より多くのNi添加が必要となる。しかし、Ni含有量を増加することは、後述する部分溶解温度の低下につながり、熱間加工が可能な温度域を逆に狭める結果となる。しかし、本発明者らは脆化相の体積率 F_p に及ぼす長時間均熱の影響を詳細に検討した結果、特定の温度域で均熱処理を施すことにより、鋼塊中心部においても表層部とほぼ同程度の F_p となり、*

$$F_p(\%) = Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14$$

..... (3)

$$T_m(^{\circ}C) = 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%) \quad \dots\dots (4)$$

$$T(^{\circ}C) < 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%) \quad \dots\dots (2)$$

また、本発明鋼は鋼塊の結晶粒が粗大であるため、未再結晶温度域での延性に劣り、熱間加工の末期で割れが発生し易い。しかし、本発明者らは900℃以上の再結晶温度域で圧下比または鍛造比2.0以上の圧延または鍛造を行うことにより、鋼塊表層部で十分な再結晶が起こり、未再結晶温度域においても耳割れ等が発生しないことを見出した。但し、加工終了温度が700℃未満になると、いずれの圧延または鍛造条件においても耳割れが発生するため、加工温度の下限値は700℃とする。

【0022】

【実施例】本発明によるものの具体的な実施例について説明すると、以下の如くである。

実施例1

表1に示す化学成分の150kgインゴットに対して、1050℃で10時間の均熱処理を行い、熱間引張サンプルを採取した。さらに、均熱と同様の1050℃加熱*

$$T_m(^{\circ}C) = 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%) \quad \dots\dots (4)$$

95%, 100℃、98%, 150℃及び98%, 180℃硫酸中での耐食性とSi含有量との関係を図2、図3及び図4に、98%, 180℃及び98%, 220℃硫酸中での耐食性とPd含有量との関係を図5に各々示す。Siは脱酸作用を有するため、ステンレス鋼には通常0.5%程度のSiを添加する。しかし、95%, 100℃及び98%, 150℃硫酸中においては、この図2及び図3よりPdの有無に関わらず5%以上のSi含有により、腐食速度が著しく低下することがわかる。一方、図4及び図5より98%, 180℃以上の硫酸中においても良好な耐食性を得るには、Pd無添加鋼において6%以上Siを含有した場合であるが、0.005%★50

*その時の F_p が(3)式で表せることを見出した。ただし、均熱温度が1050℃未満では100時間以上の均熱を施しても、上記効果が得られず、また、1150℃を超えると逆に F_p は増加する。さらに、本発明鋼はSi含有量の増加にともない、低融点の金属間化合物を形成するため、均熱温度が高すぎると部分溶解を起こし、熱間加工中に割れを生じる。本発明者らは、本発明鋼の部分溶解する最低温度 T_m が(4)式となることを見出した。したがって、鋼塊に対する熱間加工前の均熱条件は、1050~1150℃、且つ(2)式を満足する温度域とする。

【0021】

※後、900℃以上で圧下比3.0、仕上温度700℃の熱間圧延を行い、20mm²の鋼板を製造した。鋼板に対して1100℃の固溶化熱処理を施した後、腐食試験サンプル、引張試験片及び2mmVノッチ付きシャルピー衝撃試験片を採取した。また、鋼25~34及び37~42からは孔食電位測定(JIS G0577)用サンプルも採取した。ただし、一部の鋼では鋼板に割れが発生したため、割れの無い健全部から上記サンプルを採取した。また、8%を超えるSi含有量の鋼43及び44では、鑄込みままのインゴット全体に割れが発生していたため、圧延はできなかった。

【0023】熱間引張試験により、部分溶解して絞りが0%になる最低温度とNi及びSi含有量との関係を図1に示す。すなわち、この図1によれば部分溶解する最低温度 T_m は、(4)式となることわかる。

【0024】

★以上Pdを添加するとSi含有量は5%以上でよいことがわかる。しかし、Pd含有量が1.0%を超えると腐食速度は一定になることがわかる。

【0025】95%、100℃硫酸中での耐食性及び3.5%NaCl中での孔食電位とCr含有量との関係を図6に示す。図6によれば、Cr含有量が10%未満になると、Si含有量が8%程度であっても孔食電位は著しく低下することがわかる。また、硫酸中での耐食性はCr含有量の増加にともない向上するが、25%を超えると腐食速度は一定になることが理解される。

【0026】95%、100℃硫酸中での耐食性とCu含有量及びMo含有量との関係を図7及び図8に各々示

すが、これら図7及び図8によればCuを0.5%以上、あるいはMoを0.2%以上添加すると、95%、100℃硫酸中での腐食速度は著しく低下する。しかし、その含有量がCuでは3%、Moでは2%を超えると腐食速度は一定になることがわかる。

【0027】98%、150℃硫酸中での耐食性とC含有量及びMn含有量との関係を図9及び図10にそれぞれ示す。図9によればSi含有量が8%程度であっても、C含有量が0.08%を超えると腐食速度は著しく*

$$F_p (\%) = Cr (\%) + Mo (\%) + 3 \times Si (\%) - Ni (\%) - 14 \dots (3)$$

実施例2

表2に示す化学成分の150kgインゴット及びHIP銅塊を用いて、熱間加工性、耐食性、延靱性の評価を行った。なお、HIP銅塊はアトマイズ粉末を外寸120^t × 180^{*} × 270¹、厚さ10mmの炭素鋼(0.02%C鋼)製の缶に充填し、真空密封した後、1050℃、2000kg/cm²の条件でHIP処理を行い製造した。

【0030】インゴットF及びKの脆化相の体積率F_pと均熱処理条件との関係を図12に示す。この図12によればインゴットF及びKともに均熱温度が1050℃未満では、100時間均熱を施してもF_pは casting ままで変わらなく、インゴット表層部に比べ中心部のF_pは著しく高い。これに対し、1050～1150℃の温度域で均熱した場合、中心部、表層部ともにF_pは低下し、ほぼ同じ値となる。さらに、1150℃を超える温度ではF_pが増加することがわかる。

【0031】150kgインゴットA～Q及びHIP銅塊S～Vから熱間引張サンプルを採取し、T_m未満の温度域における銅塊の熱間延性を評価した。なお、インゴットA～Qでは1050℃で10時間均熱後、中心部からサンプルを採取した。また、インゴットC及びEのみ casting ままでサンプルも同様に採取した。 ※

$$F_p (\%) = Cr (\%) + Mo (\%) + 3 \times Si (\%) - Ni (\%) - 14 \dots (3)$$

インゴットFに対し、1050℃で10時間均熱後、仕上温度900℃、圧下比1.5～3.0の分塊圧延を行い、分塊材の表層部から熱間引張サンプルを採取した。また、比較としてHIP銅塊Sに対しても1050℃加熱、900℃仕上、圧下比2.0の分塊圧延を行い、同様にサンプルを採取した。分塊材F及びSの熱間引張試験における絞りりと試験温度及び分塊圧延時の圧下比との関係を図15に示す。この図15によれば、分塊圧延時の圧下比を2.0以上にすれば、900℃未満の絞りはHIP銅塊なみに改善されることがわかる。したがって、仕上温度が900℃未満となる熱間圧延または熱間鍛造を行っても、900℃以上で圧下比または鍛造比2.0以上を確保すれば割れ発生を防止できることが予想される。 ★50

* 高くなる。また、図10によれば同様にMn含有量が2.0%を超えると腐食速度は増加することがわかる。

【0028】脆化相の体積率F_p、引張試験での伸び及びシャルピー衝撃試験における0℃の吸収エネルギーと成分との関係を図11に示す。この図11によればF_pは(3)式となり、この値が5%以上になると伸び及び吸収エネルギーが著しく低下し、構造用材料としては不適格であることがわかる。

【0029】

※【0032】インゴットC、F、K及びHIP銅塊S、Tの熱間引張試験における絞りりと試験温度及び脆化相の体積率F_pとの関係を図13に示す。この図13によれば、 casting ままのインゴットCの絞りは1000℃未満の温度域で20%以下と劣っている。これに対し、均熱したインゴットF及びHIP銅塊Sは、900～1000℃の温度域において50%以上の絞りを示すが、脆化相の体積率が5%以上である均熱したインゴットK及びHIP銅塊Tでは、この温度域で絞りが50%を下回るため、熱間加工時に割れの発生する可能性が高いことが理解された。ただし、900℃未満の温度域においては脆化相の体積率によらず、インゴットF及びKの絞りは50%未満である。

【0033】発明鋼A～J及び比較鋼K～Vの脆化相の体積率F_p及び900～1000℃における熱間延性と成分との関係を図14に示す。この図14によれば均熱したインゴットのF_pは中心部においても、HIP銅塊と同様に次の(3)式で表せる。また、F_pが5%未満の鋼では均熱したインゴット及びHIP銅塊ともに、900～1000℃の温度域における絞りが50%以上と良好であることがわかる。

【0034】

★【0035】150kgインゴットA～R及びHIP銅塊S～Vを用いて、熱間圧延または熱間鍛造による20mm^t鋼板の製造を行い、割れの有無、耐食性及び延靱性の評価を行った。これらの結果を次の表3及び表4に示す。表3及び表4によれば、本発明法で製造した高Si含有ステンレス鋼は割れの発生もなく、95%、65℃及び100℃硫酸、98%、150℃以上の硫酸中で良好な耐食性を有し、延靱性にも優れていることがわかる。中でも、6%以上Siを含有し、且つPdを添加した鋼は98%、220℃硫酸中でも十分な耐食性を有している。

【0036】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、95%硫酸中においては65～100℃、98%硫酸中では

150～220℃の環境で良好な耐食性を有し、かつ構造用材料としての延靱性に優れたステンレス鋼板を熱間圧延または熱間鍛造によって容易に得られる効果がある。したがって、硫酸製造プラントの乾燥塔、吸収塔等*

*の装置材料として利用できる安価なステンレス鋼板の提供が可能となる。

【0037】

【表1】

番号	化 学 成 分 (wt%)							
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Pd
1	0.02	0.51	0.85	1.95	9.87	18.11	0.99	—
2	0.04	3.10	0.96	1.98	14.98	17.95	1.01	—
3	0.01	3.06	0.82	1.92	14.80	18.01	0.98	0.501
4	0.03	4.01	1.20	2.07	19.01	18.15	0.96	—
5	0.04	4.13	1.11	2.01	20.02	18.06	1.02	0.513
6	0.05	5.04	1.09	2.10	23.20	18.13	1.06	—
7	0.02	5.09	0.93	—	21.91	17.84	—	0.520
8	0.03	5.14	0.86	0.52	16.04	18.01	—	1.951
9	0.01	5.02	1.23	1.54	21.10	18.05	—	0.005
10	0.06	5.10	0.76	2.94	14.79	17.98	—	0.498
11	0.04	5.08	1.01	3.85	25.30	18.24	—	0.097
12	0.04	5.07	0.98	—	13.98	18.23	0.23	0.979
13	0.01	5.05	1.15	—	26.51	18.07	1.45	0.011
14	0.02	5.10	1.16	—	12.13	17.89	1.97	0.104
15	0.02	5.13	1.03	—	25.51	18.03	2.39	0.053
16	0.03	5.06	1.06	1.98	23.06	18.14	0.94	0.010
17	0.05	6.09	1.40	1.24	25.06	17.99	—	—
18	0.03	6.05	1.35	—	28.78	18.04	0.55	0.005
19	0.01	6.13	0.74	—	26.94	18.11	—	0.013
20	0.02	6.11	0.95	0.98	18.19	18.01	1.89	0.105
21	0.06	6.08	1.24	—	17.51	17.94	—	0.990
22	0.02	6.10	1.11	0.54	24.04	18.04	0.99	2.012
23	0.04	6.55	1.25	—	24.71	18.12	0.97	—
24	0.01	6.54	0.86	—	24.87	18.01	1.01	0.010
25	0.03	7.94	0.89	1.52	14.68	8.91	—	0.095
26	0.01	7.90	1.15	1.07	16.24	9.05	—	—
27	0.05	7.87	0.96	—	21.22	10.09	—	0.010
28	0.03	7.98	1.03	—	23.56	10.15	0.98	—
29	0.01	7.95	1.04	1.91	15.87	13.86	—	0.012
30	0.02	7.90	0.89	—	21.79	14.81	0.99	—
31	0.05	7.90	0.94	—	23.56	15.03	—	0.010
32	0.03	7.94	1.12	1.21	20.56	16.10	0.45	—
33	0.02	7.98	0.56	0.95	24.99	18.09	1.03	0.011
34	0.08	7.88	1.97	—	21.03	17.89	—	—
35	0.10	7.95	0.95	—	25.94	18.03	0.49	0.011
36	0.02	7.91	2.46	0.79	22.29	18.19	—	0.010
37	0.04	7.85	0.89	—	25.01	21.95	1.49	—
38	0.06	7.96	1.05	—	24.87	22.01	—	0.010
39	0.01	7.90	0.94	0.69	24.97	24.90	—	—
40	0.02	7.87	0.86	—	26.51	24.97	—	0.011
41	0.04	7.92	1.09	0.98	24.86	26.44	—	—
42	0.02	7.93	0.94	1.47	26.11	26.34	—	0.012
43	0.03	8.69	1.03	—	25.30	17.98	—	—
44	0.04	8.51	1.24	—	31.89	18.05	—	—

【0038】

※40※【表2】

表 2

		略号	化 学 成 分 (w t %)								F p *	Tm**
			C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Pd	(%)	(℃)
発 明 鋼	150 kg インゴット	A	0.01	5.05	1.15	—	26.51	18.07	1.45	0.011	-5.8	1161
		B	0.02	5.14	0.98	0.75	24.65	17.87	—	0.102	-5.4	1167
		C	0.05	6.09	1.40	1.24	25.06	17.99	—	—	-2.8	1132
		D	0.03	6.05	1.35	—	28.78	18.04	0.55	0.005	-6.0	1114
		E	0.01	6.03	1.11	0.61	26.94	17.95	0.85	0.498	-4.1	1124
		F	0.04	6.55	1.25	—	24.71	18.12	0.97	—	0	1117
		G	0.02	6.72	1.09	0.89	22.42	17.75	—	0.012	+1.5	1123
		H	0.04	7.98	0.97	0.95	24.99	18.09	1.03	0.011	+4.1	1066
		I	0.03	7.91	1.23	—	25.02	17.79	0.35	—	+2.9	1068
		J	0.02	7.78	0.74	1.95	26.81	21.95	—	0.010	+4.5	1064
比 較 鋼	—	K	0.04	5.07	0.98	—	13.98	18.23	0.23	0.979	+5.7	1223
		L	0.02	5.10	1.16	—	12.13	17.89	1.97	0.104	+9.0	1231
		M	0.02	6.11	0.95	0.98	18.19	18.01	1.89	0.105	+6.0	1165
		N	0.01	7.89	1.95	1.02	20.97	17.95	—	—	+6.7	1089
		O	0.05	7.95	1.05	—	24.54	22.10	0.95	0.012	+8.4	1069
		P	0.04	4.13	1.11	2.01	20.02	18.06	1.02	0.513	-2.6	1225
		Q	0.02	5.09	0.93	—	21.91	17.84	—	0.520	-2.8	1182
		R	0.03	8.69	1.03	—	25.30	17.98	—	—	+4.7	1039
鋼 塊	H I P	S	0.01	5.08	0.89	1.42	20.74	18.26	1.13	0.098	-0.1	1189
		T	0.04	6.06	1.03	1.24	15.87	17.84	—	0.012	+6.2	1179
		U	0.06	6.60	1.06	0.65	20.48	18.01	0.80	—	+4.1	1137
		V	0.02	7.89	0.99	—	20.72	18.31	1.51	0.010	+8.8	1090

アンダーラインは本発明鋼の限定条件外であることを示す。

* $Fp(\%) = Cr(\%) + Mo(\%) + 3 \times Si(\%) - Ni(\%) - 14$

** $Tm(^{\circ}C) = 1470 - 35 \times Si(\%) - 5 \times Ni(\%)$

【0039】

* * 【表3】

表 3

	符 号	鋼 種	F p *	T m **	圧 延 (鍛 造) 条 件			
					均 熱 温 度 (℃)	900℃以上 の 圧 下 比 (鍛 造)	仕 上 温 度 (℃)	
発 明 法	イ ロ ハ ニ ホ ヘ ト チ リ ヌ	A B C D E F G H I J	-5.8	1161	1150	3.0	800	
			-5.4	1167	(1150)	(3.5)	(800)	
			-2.8	1132	1100	2.6	750	
			-6.0	1114	1100	2.8	750	
			-4.1	1124	(1100)	(2.0)	(750)	
			0	1117	1100	2.6	750	
			+1.5	1123	1100	3.0	750	
			+4.1	1066	1050	2.2	700	
			+2.9	1068	(1050)	(2.0)	(700)	
			+4.5	1064	1050	2.0	700	
比 較 法	ル ヲ ワ カ ヨ タ レ ソ ナ ラ ム ウ キ ノ	150 kg インゴット	K	115.7	1223	1150	3.4	800
			L	+9.0	1231	1150	3.0	800
			M	+6.0	1165	1150	3.5	800
			N	+6.7	1089	(1050)	(2.0)	(700)
			O	+8.4	1069	1050	2.3	700
			A	-5.8	1161	1200	4.0	850
			A	-5.8	1161	1150	3.0	650
			C	-2.8	1132	1100	1.5	700
			C	-2.8	1132	(1150)	(2.5)	(800)
			G	+1.5	1123	1050	1.5	700
			G	+1.5	1123	(1100)	(2.0)	(650)
			I	+2.9	1068	1100	2.8	650
			I	+2.9	1068	(1050)	(1.7)	(700)
			P	-2.6	1225	1150	3.3	800
			Q	-2.8	1182	1150	3.0	800
			R	+4.7	1039	圧延不可能		
	オ ク ヤ マ	H I P 鋼 塊	S	-0.1	1189	1150	3.0	800
			T	+6.2	1179	1150	3.0	800
			U	+4.1	1137	(1100)	(2.0)	(750)
			V	+8.8	1090	1050	2.0	700

アンダーラインは本発明法の限定条件外であることを示す。() 内は鍛造条件

* Fp (%) = Cr (%) + Mo (%) + 3 × Si (%) - Ni (%) - 14

** Tm (°C) = 1470 - 35 × Si (%) - 5 × Ni (%)

【0040】

* * 【表4】

表 4

	符号	割れ	鋼板の機械的性質		鋼板の腐食速度 (mm/yr)				
			E _L (%)	σ _{E₀} (kgf・m)	95% H_2SO_4 65°C	95% H_2SO_4 100°C	98% H_2SO_4 150°C	98% H_2SO_4 180°C	98% H_2SO_4 220°C
発 明 法	イロハニホヘトチリヌ	無し	75.3	32.8	0.08	0.11	0.11	0.20	0.38
		無し	80.2	30.5	0.09	0.12	0.10	0.17	0.35
		無し	70.9	27.9	0.04	0.07	0.06	0.12	0.26
		無し	76.0	35.1	0.05	0.06	0.04	0.07	0.12
		無し	78.5	29.3	0.05	0.04	0.03	0.05	0.10
		無し	69.7	31.0	<0.02	0.05	0.04	0.05	0.17
		無し	72.4	25.7	<0.02	0.04	0.03	0.04	0.07
		無し	76.3	18.4	<0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
		無し	70.5	15.8	<0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
		無し	63.7	21.4	<0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
比 較 法	ルヲワカヨタレンソツネナラムウキノ	少	35.9	3.2	0.09	0.14	0.08	0.13	0.29
		多	22.3	2.4	0.07	0.08	0.10	0.19	0.37
		多	29.5	2.1	0.05	0.05	0.04	0.05	0.11
		多	25.7	3.0	<0.02	0.04	0.03	0.02	0.03
		多	21.0	1.9	<0.02	0.02	0.04	0.02	0.03
		多	79.5	30.5	—	—	—	—	—
		多	72.5	28.7	—	—	—	—	—
		多	70.4	33.5	—	—	—	—	—
		多	74.9	31.2	—	—	—	—	—
		多	81.4	29.7	—	—	—	—	—
		多	73.1	24.3	—	—	—	—	—
		多	65.9	16.2	—	—	—	—	—
		少	71.8	18.4	—	—	—	—	—
		無し	73.4	26.9	0.19	0.53	1.95	1.61	0.73
		無し	79.5	32.2	0.12	0.86	0.10	0.16	0.41
	オクヤマ	無し	70.4	29.7	0.08	0.08	0.11	0.18	0.35
		多	33.9	2.5	0.06	0.06	0.03	0.06	0.12
		無し	75.9	21.3	<0.02	0.04	0.03	0.05	0.18
		多	20.5	2.3	<0.02	0.03	0.02	0.03	0.03

固溶化熱処理温度：1100°C

浸せき時間：24時間

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1による鋼の部分溶融する最低温度とNi及びSi含有量との関係を示す図。

【図2】実施例1による鋼の95%，100°C硫酸中での耐食性とSi含有量との関係を示す図。

【図3】同じく実施例1による鋼の98%，150°C硫酸中での耐食性とSi含有量との関係を示す図。

【図4】実施例1による鋼の98%，180°C硫酸中での耐食性とSi含有量との関係を示す図。

【図5】同じく実施例1による鋼の98%，180°C及び220°C硫酸中での耐食性とPd含有量との関係を示す図。

【図6】実施例1による鋼の95%，100°C硫酸中での耐食性および3.5%NaCl中での孔食電位とCr含有量との関係を示す図。

【図7】同じく実施例1による鋼の95%，100°C硫酸中での耐食性とCu含有量との関係を示す図。

【図8】実施例1による鋼の95%，100°C硫酸中での耐食性とMo含有量との関係を示す図。

* 【図9】同じく実施例1による鋼の98%，150°C硫酸中での耐食性とC含有量との関係を示す図。

30 【図10】実施例1による鋼の98%，150°C硫酸中での耐食性とMn含有量との関係を示す図。

【図11】同じく実施例1による鋼の脆化相の体積率、引張試験での伸び及びシャルピー衝撃試験における0°Cの吸収エネルギーと成分との関係を示す図。

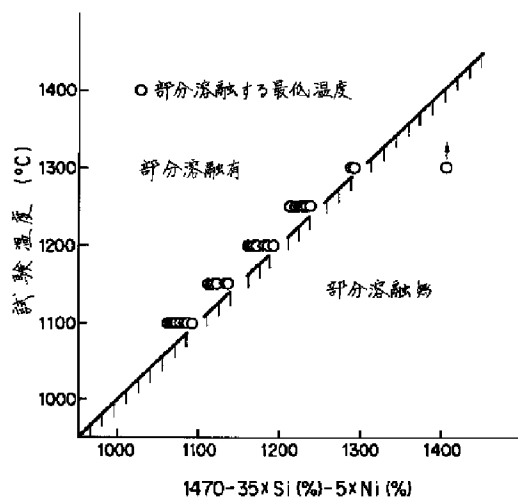
【図12】本発明における実施例2によるインゴットF及びKの脆化相の体積率と均熱処理条件との関係を示す図。

【図13】実施例2によるインゴットC、F、K及びHIP鋼塊S、Tの熱間引張試験における絞り試験温度及び脆化相の体積率との関係を示す図。

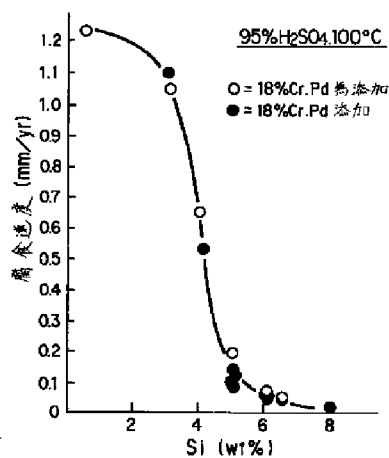
40 【図14】同じく実施例2による発明鋼A～J及び比較鋼K～Vの脆化相の体積率及び900～1000°Cにおける熱間延性と成分との関係を示す図。

【図15】実施例2による分塊材F及びSの熱間引張試験における絞り試験温度及び分塊材圧延時の圧下比との関係を示す図。

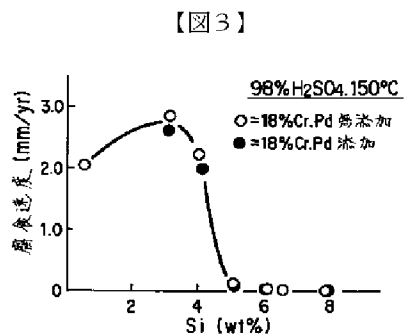
【図1】



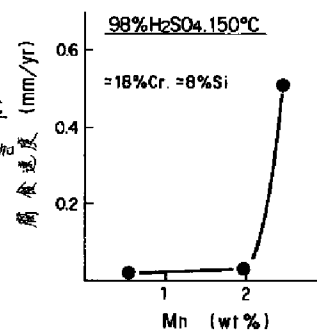
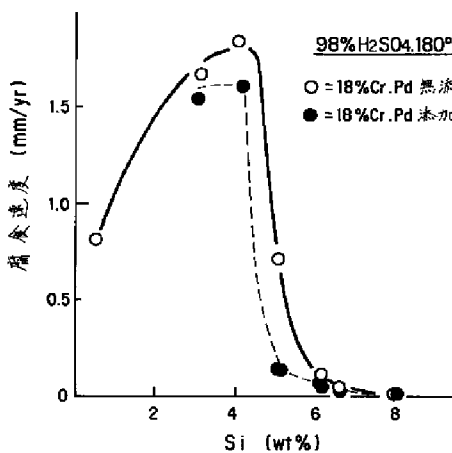
【図2】



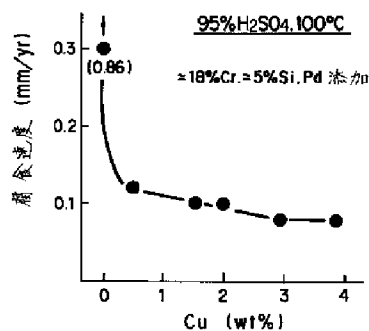
【図10】



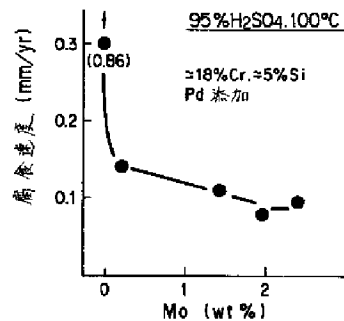
【図4】



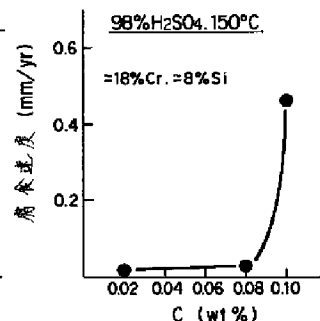
【図7】



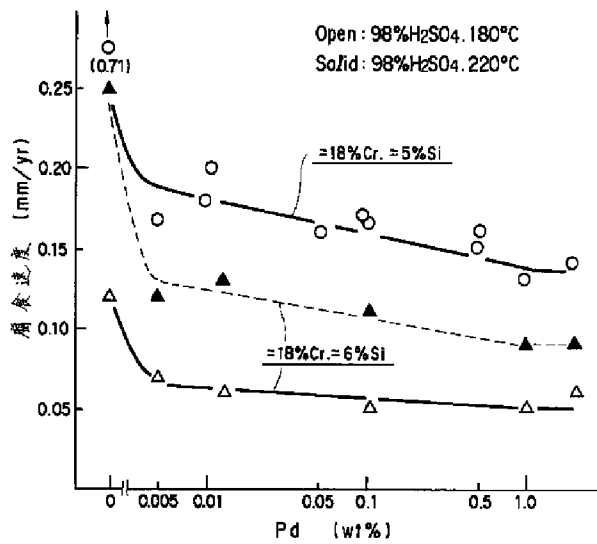
【図8】



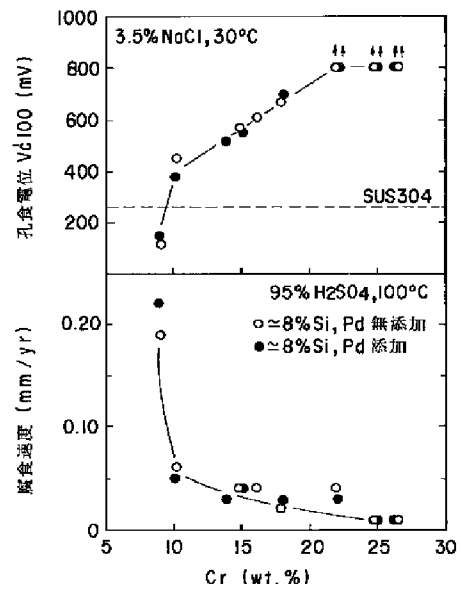
【図9】



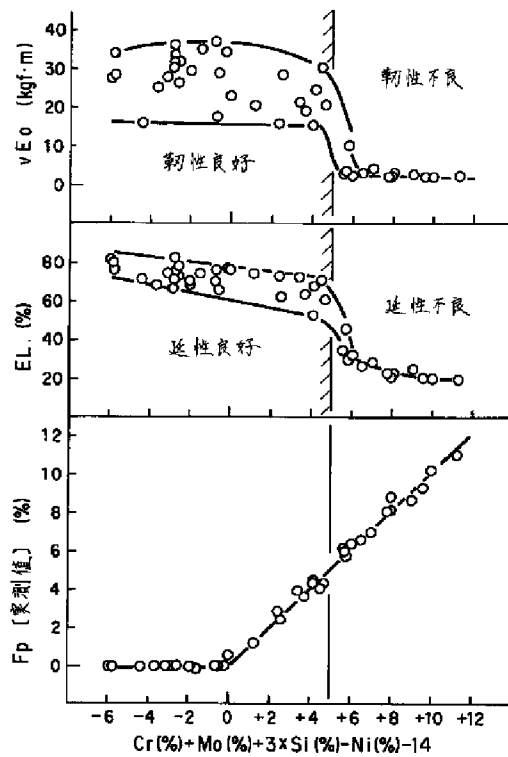
【図5】



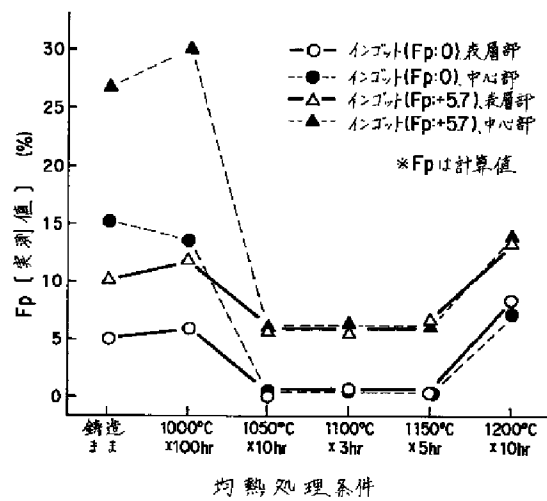
【図6】



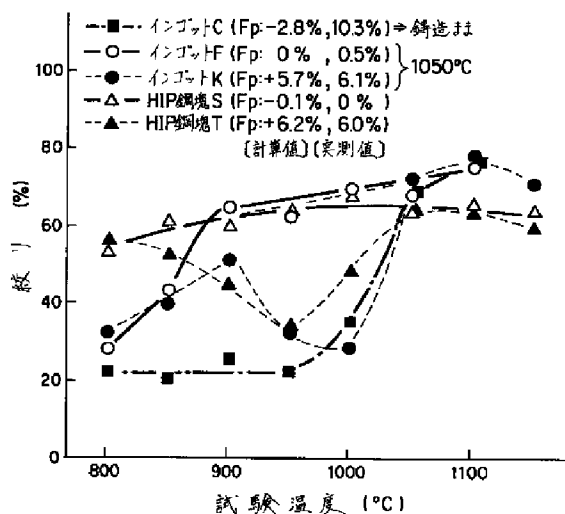
【図11】



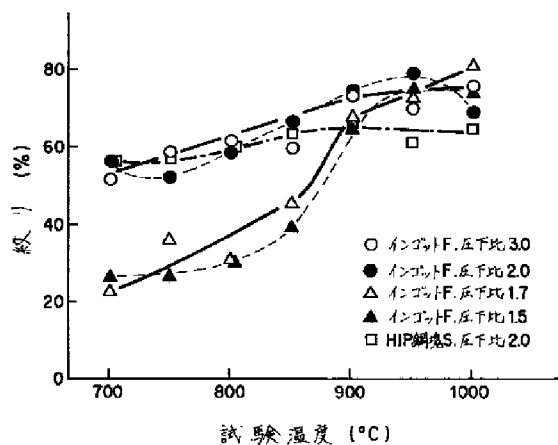
【図12】



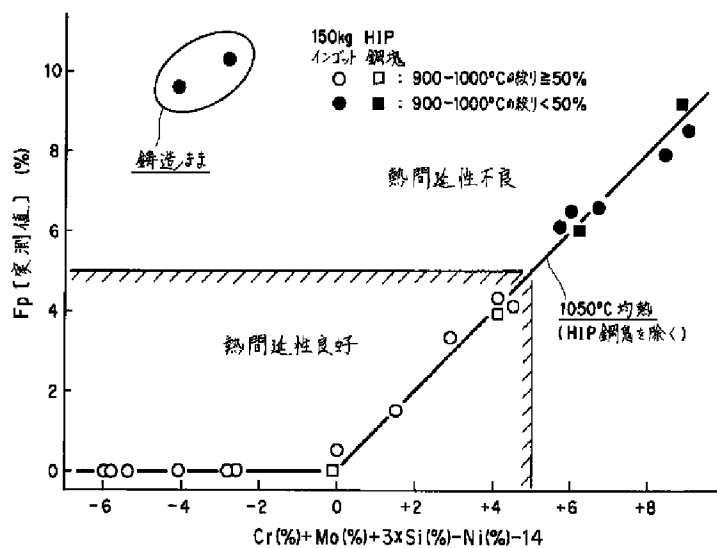
【図13】



【図15】



【図14】



フロントページの続き

- (72)発明者 小林 泰男
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 江原 隆一郎
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
- (72)発明者 中本 英雄
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

- (72)発明者 座間 正人
長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内
- (72)発明者 中村 誠
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 長野 肇
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内